

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-142500

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01  
// C09D 11/00

(21)Application number : 06-305755

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.11.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI KATSUHIKO  
KURABAYASHI YUTAKA

## (54) IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an image forming method preventing bleeding at the time of the formation of a color image on plain paper and obtaining a highly detailed recording image good in color reproducibility.

CONSTITUTION: In an image forming method, a colorless liquid compsn. containing at least a silicone compd. and a cationic compd. is applied to a recording medium and, thereafter, recording ink containing a dye having at least an anionic group is bonded to the coating layer by an ink jet system.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-142500

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B		
B 4 1 J 2/01				
// C 0 9 D 11/00	P S Z			
			B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-305755

(22) 出願日 平成6年(1994)11月16日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 高橋 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 普通紙に対するカラー画像形成時において、ブリーディングを防止し、色再現性が良好であり高精細な記録画像が得られる画像形成方法を提供すること。

【構成】 シリコン化合物とカチオン性化合物を少なくとも含有した無色の液体組成物を記録媒体に塗布した後、アニオン性基を少なくとも有する染料を含有する記録インクをインクジェット方式により付着させることを特徴とする画像形成方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン化合物とカチオン性化合物を少なくとも含有した無色の液体組成物を記録媒体に塗布した後、アニオン性化合物を含有する記録インクをインクジェット方式により付着させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 無色の液体組成物がシリコンオイルとカチオン性化合物とを界面活性剤を用いて相溶化又は乳化させたものである請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 無色の液体組成物が親水化した変性シリコンとカチオン性化合物とを乳化或いは相溶化させたものである請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 カチオン性化合物が、分子量 1,500～10,000 のカチオン性高分子化合物である請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 無色の液体組成物をローラーによって塗布する請求項 1 に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、画像形成方法、特にインクジェット記録方式に好適な画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて記録を行うものである。特に、特公昭 61-59911 号公報、特公昭 61-59912 号公報、特公昭 61-59914 号公報において開示された、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度、高品質の画像を高速で記録できる。

【0003】しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止やノズルの目詰り防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有したものが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面の填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生したりした。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが紙に定着する以前に次々と重ねられて付与されることから、異色の画像の境界部分では色が滲んだり、不均一に混ざりあって（以下、この現象をブリーディングと呼ぶことにする。）満足すべき画像が得られなかった。

【0004】定着性を高める手段として、特開昭 55-65269 号公報には、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加することが開示されている。又、特開昭 55-66976 号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。しか

2

し、前者の方法ではインクの記録媒体への浸透性が高まる結果、定着性や耐ブリーディング性についてはある程度向上するものの、インクと共に色材も記録媒体の奥深くまで浸透してしまう為に画像濃度や彩度が低下する等の不都合が発生する他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、記録画像のエッジのシャープさが低下したり、画像の解像性が低下したりする問題も同時に発生する。一方、後者の場合には、前者の不都合に加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰りが発生し易い為、好ましくないものであった。

【0005】更に、上述した問題点を改善する為に、記録インクの噴射に先立って記録媒体上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が開示されている。例えば、特開昭 63-29971 号公報には、1 分子当たり 2 個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を記録媒体に付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを用いて記録する方法が開示されている。特開昭 64-9279 号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを記録する方法が開示されている。特開昭 64-63185 号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先立って付与するという方法が開示されている。しかし、上記の何れの方法も染料自体の析出により画像の滲みや耐水性を向上させようとするものではあるが、染料を不溶化している為に染料の凝集が生じ、該凝集体が発色性を著しく低下せしめるという問題点があった。

【0006】一方、記録インクの噴射に先立って記録媒体上に画像を良好にせしめる液体をローラー塗布によって付着させる方法も開示されている。例えば、特開平 4-296561 号公報では、シリコンオイルを含浸した一對の定着ローラー間に記録用紙を通過させて、そのシリコンオイル付着面にインクジェット記録方式によって画像を形成するという方法が開示されている。特開平 5-202328 号公報では、染料分子のカルボキシル基と反応して水不溶性複合体を形成する多価金属陽イオンを含有する塩溶液をローラー機構によって記録用紙上に一様に供給した後にインクジェット記録方式によってインクを施す方法が開示されている。しかし、前者の例では記録画像の耐水性、印字品位及び耐ブリーディング性等の基本的な印字性能は満足されるものではなく、後者の例においてはローラー塗布液が水溶性である為に長期信頼性等に問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、上記実情に鑑みて、下記 5 点の課題を解決する画像形成方法を提供することにある。即ち、本発明の目的は、普通紙に対するインクジェット記録を行う場合に、

(1) 良好な定着性を有しながら、文字品位も良好であること、(2) 十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均

一性が高いこと、又、特に普通紙に対するカラー画像形成時において、(3)ブリーディングを防止すること、(4)色再現性が良好であり、高精細な記録画像が得られること、(5)完全な耐水性を有する記録画像が得られることである。

#### 【0008】

【課題を解決する為の手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、シリコン化合物とカチオン性化合物を少なくとも含有した無色の液体組成物を記録媒体に塗布した後、アニオン性化合物を含有する記録インクをインクジェット方式により付着させることを特徴とする画像形成方法である。

#### 【0009】

【作用】本発明では、無色の液体組成物と記録インクが記録媒体上或いは記録媒体に浸透した所で混合する結果、無色の液体組成物中に含まれるカチオン性化合物と記録インク中に含まれるアニオン性化合物が静電的に結合して瞬間的な凝集が起こり、記録インク中の色材成分と溶剤成分が分離（以下、この現象を固液分離と呼ぶ。）し、溶剤成分のみが記録媒体中に浸透するので、色材は滲みを起こさない。

【0010】カチオン性化合物とアニオン性化合物とで形成される凝集体は粘性が大きくなり、液媒体の動きとともに移動することがないので、従来技術の様に定着性を速めても文字又は画像のエッジのシャープさが失われず、良好な印字品位が得られる。又、上記凝集体は本質的に水不溶性であり、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。又、本発明では無色の液体組成物はローラー等によって記録媒体上に塗布されるが、無色の液体組成物中にシリコン化合物が含まれることによって、無色の液体組成物の蒸発等による物性変化がなく、長期間にわたっての使用が可能となる。

#### 【0011】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。先ず、本発明に用いられる無色の液体組成物について述べる。本発明に用いられる無色の液体組成物に含有されるべき必須成分は、シリコン化合物とカチオン性化合物である。このシリコン化合物の機能は無色の液体組成物の長期にわたっての使用を可能にすることであり、又、上記カチオン性化合物の機能は、後述する記録インク中に含有される水溶性アニオン性染料と静電的引力により結合し凝集体を形成することである。

【0012】本発明で用いられるシリコン化合物としては、後述するカチオン性化合物と混合或は相溶化し易いもの、例えば、ポリエーテル変性シリコン、メチルステリル変性シリコン、アルキル変性シリコン、親水性特殊変性シリコン等が挙げられる。これらの中で親水性化したシリコンを用いる場合には、カチオン性化合物との混合に際して界面活性剤を使用することなく

両者を相溶させることが出来る場合がある。

【0013】これらのシリコン化合物は無色の液体組成物中のカチオン性化合物100重量部当たり約100～500重量部の割合で使用するのが好ましい。シリコン化合物の使用量が少な過ぎると、無色の液体組成物之長期保存安定性等の信頼性の低下等の点で好ましくなく、一方、シリコン化合物の使用量が多過ぎると、得られる記録画像のブリーディング、定着性の低下等の点で好ましくない。

【0014】本発明で用いられるカチオン性化合物は、分子中にカチオン性基を有するものであれば特に限定されないが、好ましい化合物はカチオン性高分子化合物であり、該カチオン性高分子化合物としては、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩及びキトサン酢酸塩等を挙げることができるが、勿論これらに限定される訳ではない。又、塩酸塩型及び酢酸塩型に限定される訳ではない。

【0015】又、別の具体例としては、ノニオン性高分子化合物の一部をカチオン化した化合物をカチオン性高分子化合物として用いてもよい。具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることができるが、勿論これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。

【0016】これらのカチオン性高分子化合物の分子量としては、1,500以上10,000以下の化合物が本発明を実施する上で好ましいが、より好適には1,500以上7,000以下の化合物が染料の発色性を低下させないという点で更に好ましい。尚、本発明でいう分子量とは、数平均分子量のことを意味し、これはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）等の手法を用いて測定されるものである。無色の液体組成物中に含有されるこれらの成分の量としては、0.5～60重量%が好適な範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。

【0017】本発明において必要に応じて用いられる界面活性剤には、親油性の強い界面活性剤が好適に使用される。例えば、有機アミン、グリセリン脂肪酸エステル（モノグリセライド）、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルフェノールEO低モル付加物（1～7モル）、高級アルコールEO低モル付加物（1～7モル）、低番手ポリエチレングリコール（No. 100～No. 400）の脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0018】本発明で使用する無色の液体組成物は上記の如き材料を用いて次の2通りの方法で作製するのが好ましいが、その他の方法であってもよい。

i) シリコンオイルとカチオン性化合物とを界面活性剤を用いて相溶化或いは乳化させる方法。

ii) 親水化した変性シリコンとカチオン性化合物とを相溶化させる方法。

上記方法においては、各成分の混合に際し、後述のインクに使用される如き水溶性有機溶剤を併用してもよい。以上の様にして得られる無色の液体組成物において「無色」とは、記録インクによる記録画像の色調を変えない範囲の色調を有するものも含む意味である。

【0019】次に、本発明で使用する記録インクについて説明する。本発明で使用する記録インクを構成する必須成分は、アニオン性化合物である。本発明で使用する記録インクは、上述したアニオン性化合物として、アニオン性基を有する水溶性染料或いはアニオン性化合物と染料と水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤及び酸化防止剤等からなる。

【0020】本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、カラーインデックス (COLOUR INDEX) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料或いは反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然含まれる。

【0021】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性シアン染料としては、カラーインデックスに記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。具体的には、C.I. Acid Blue 1、7、9、23、103、132、142、230、239、258、280、C.I. Direct Blue 78、86、189、199、225、273、C.I. Reactive Blue 2、14、18、21、25、38、41、63、72、140、207、227、231等が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。又、カラーインデックスに記載のない染料であってもアニオン性基、例えばスルホン基やカルボキシル基等を有するものであれば特に問題なく使用できる。

【0022】イエロー染料についてもシアン染料と同様にアニオン性基を有する水溶性の染料であれば特に問題なく使用することができる。具体的には、C.I. Direct Yellow 86、142、144、C.I. Acid Yellow 11、17、23、25、38、44、49、61、72、110、127、158、176等が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0023】又、マゼンタ染料についても同様にアニオン性基を有する水溶性の染料であれば特に問題なく使用することができる。具体的には、C.I. Acid Red 6、8、35、37、52、92、133、289等のカラーインデックスに記載されている水溶性の酸性染料、直接染料及び反応性染料が含まれるが、これらに限定される訳ではない。

【0024】更に、ブラック染料としては、同様にアニオン性基を有する水溶性の染料であれば特に問題なく使

用することができる。具体的には、C.I. Food Black 1、2、C.I. Direct Black 17、19、22、51、112、117、154、168、169、C.I. Acid Black 1、24、52、60、107、172、194等が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0025】本発明で使用するインクの色材として顔料を用いる場合には、顔料の量は、インク全重量に対して、重量比で1~20重量%、好ましくは2~12重量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色のインクに使用されるものとしてカーボンブラックが挙げられるが、例えば、ファーンエス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40 $\mu$ m、BET法による比表面積が50~300 $\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が40~150 $\text{ml}/100\text{g}$ 、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。この様な特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B (以上三菱化成製)、Raven 1255 (以上コロンビア製)、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L (以上キャボット製)、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U (以上デグッサ製)等があり、いずれも好ましく使用することが出来る。

【0026】又、イエローのインクに使用される顔料としては、例えば、C.I. Pigment Yellow 1、C.I. Pigment Yellow 2、C.I. Pigment Yellow 3、C.I. Pigment Yellow 13、C.I. Pigment Yellow 16、C.I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタのインクに使用される顔料としては、例えば、C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48 (Ca)、C.I. Pigment Red 48 (Mn)、C.I. Pigment Red 57 (Ca)、C.I. Pigment Red 112、C.I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアンのインクに使用される顔料としては、例えば、C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 2、C.I. Pigment Blue 3、C.I. Pigment Blue 15:3、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 22、C.I. Vat Blue 4、C.I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明の為に新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。

【0027】又、顔料を使用する場合にインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどの様なものでも使用することが出来るが、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000~15,000の範囲のものが好ましく使用される。この様な分散剤として、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナ

フタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することが出来る。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク全重量に対して0.1～5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0028】特に、上記した様な顔料が含有されているインクの場合には、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。この様なものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れたインクとすることが出来るので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7～10のpH範囲とするのが望ましい。この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記した様な顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

【0029】本発明で使用する顔料が含有されたインクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0030】上記した様な顔料が含有されたインクの作製方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤、及び、上記で挙げた様な適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用するインクとする。

【0031】尚、分散剤として前記した様なアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

【0032】又、顔料が含有されているインクの作製方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行うのが効果的である。即ち、この様なプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することが出来る為、好ましい。

【0033】上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ローミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、この様なものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0034】又、顔料が含有されているインクをインクジェット記録方法に使用する場合には、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料が用いられるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級すること及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

【0035】次に記録インクに使用する水溶性有機溶剤について説明する。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジェチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類；その他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。

【0036】上記水溶性の有機溶剤の含有量について特に制限はないが、好ましくはインク全体の1～60重量%、更に好ましくは5～30重量%の範囲で用いる。この他、必要に応じて粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合しても構わない。インクの物性として好適な範囲は、25℃付近でpHが3～12、表面張力が10～60 dyne/cm、粘度が1～30 cpsである。

【0037】又、更に本発明の効果をより一層高める為に記録インクに以上説明した成分の他に、アニオン性の界面活性剤若しくはアニオン性の高分子化合物を添加してもよい。或いは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のpHに調整して使用してもよい。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般的なものが問題なく使用できる。又、アニオン性高分子化合物の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリ

アクリル酸ソーダ、或いは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることができるが、勿論これらに限定される訳ではない。

【0038】本発明を実施するに当たって、使用する記録媒体については特に制限されるものではなく、従来から使用されているコピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論インクジェット記録用に特別に作製したコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用され、更に一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用可能である。

【0039】本発明の画像形成方法においては、前述の無色の液体組成物を記録媒体に塗布する方法としては、スプレー、インクジェット、刷毛塗り等種々の方法が使用されるが、好ましい方法はローラー塗布方法である。本発明では、前記無色の液体組成物を、例えば、ローラーによって記録媒体上に均一に塗布してから、色材を含む記録用のインクを付着させるのであるが、無色の液体組成物を塗布してから記録インクを付着させる迄の時間については特に制限されるものではない。インクを記録媒体に付着せしめる方法としては、種々のインクジェット記録方式が用いられるが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【0040】次に本発明のインクを用いて記録を行うのに好適なインクジェット記録装置の一例を説明する。その装置の主要部であるヘッドの構成例を図1、図2及び図3に示す。ヘッド23はインクを通す溝24を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド25（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない。）とを接合して得られる。発熱ヘッド25は酸化シリコン等で形成される保護膜26、アルミニウム電極27-1及び27-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層28、蓄

熱層29、アルミナ等の放熱性の良い基板30より成っている。インク31は吐出オリフィス（微細孔）32迄来ており、圧力Pによりメニスカス33を形成している。

【0041】今、電極27-1及び27-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド25のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク31に気泡が発生し、その圧力でメニスカス33が突出し、インク31が吐出し、吐出オリフィス32よりインク小滴34となり、記録媒体33に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝36を有するガラス板37と図1に説明したものと同様の発熱ヘッド38を密着して製作されている。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド23の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0042】図4及び図5に、上記ヘッドを組み込んだ本発明の画像形成方法によるインクジェット記録装置の一例を示す。図4において記録媒体は、紙送りローラー42と、シリコン化合物とカチオン性化合物とを主成分とする無色の液体組成物を塗布するコーティングローラー43との間に挟み込まれて通過するが、この時コーティングローラー43は無色の液体組成物が蓄えられたタンク44に浸されながら回転しており、該液体組成物を常に補充しながら記録媒体の片面に様に塗布する。その後、該塗布面に対して記録ユニット41により画像を記録する。図5においては、無色の液体組成物が充填された多孔質性のコーティングローラー45が回転しながら記録媒体の片面に様に無色の液体組成物を塗布する。その後、該塗布面に対して記録ユニット41により画像を記録する。

【0043】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」又は「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

#### 実施例1～12

先ず、下記表1及び表2に示した成分を混合し、乳化或いは相溶化させ、本発明に用いる無色の液体組成物M-1～M-6を得た。

【0044】表1：実施例1～3の無色の液体組成物の成分



実施例	界面活性剤	カチオン性高分子化合物	シリコーンオイル	無色の液体組成物
1	モノオレイン酸ソルビタン (15部)	PVAm (20部)	65部	M-1
2	ノニルフェノールEO6付加物 (20部)	Q-101 (20部)	60部	M-2
3	親油性モノステアリン酸グリセリン (10部)	Q-105H (15部)	65部	M-3

※表注、

PVAm: ポリビニルアミン

Q-101: ポリアミン系カチオンポリマー [ハイモ(株)] 製

Q-105H: ジシアンジアミド系カチオンポリマー

10 [ハイモ(株) 製]

シリコーンオイル: シンエツシリコンKF96 (信越シリコン製)

【0045】表2: 実施例4~6の無色の液体組成物の成分

実施例	カチオン性高分子化合物	変性シリコーンオイル	水溶性有機溶剤	無色の液体組成物
4	サンフロック700 (15部)	KF355 (75部)	ジエチレングリコール (10部)	M-4
5	カチオマー300 (20部)	X-22-6008 (70部)	ジエチレングリコール (10部)	M-5
6	Q-311 (20部)	KF700 (70部)	ジエチレングリコール (10部)	M-6

※表注、

サンフロック700: 水溶性カチオンポリマー (三洋化成製)

カチオマー300: 水溶性カチオンポリマー (三洋化成製)

Q-311: ポリアミン系カチオンポリマー [ハイモ(株) 製]

X-22-6008: ポリエーテル変性シリコーンオイル (信越シリコーン製)

KF-700: 親水性特殊変性シリコーン (信越シリコーン製)

【0046】(インクIの作製) 次に、下記の成分を混合し、更にポアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター (商品名: フロロポアフィルター、住友電工製) にて加圧ろ過してイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各記録インク1-Y、1-M、1-C及び1-Kを得た。この1-Y、1-M、1-C及び1-KをインクIとした。イエローのインク (1-Y)

C.I. Direct Yellow 86	2.5部
チオジグリコール	10.0部
イソプロピルアルコール	3.0部
水	84.5部

【0047】マゼンタのインク (1-M)

染料をC.I. Direct Yellow 86からC.I. Acid Red 289に代えた以外は、上記1-Yのインクと同様の組成。

シアンのインク (1-C)

染料を2.5部のC.I. Direct Yellow 86から3.0部のC.I. Acid Blue 9に代え、水を84.5部から84.0部に変えた以外は、上記1-Yと同様の組成。

ブラックのインク (1-K)

染料を2.5部のC.I. Direct Yellow 86から4.0部のC.I. Food Black 2に代え、水を84.5部から83.0部に変えた以外は、上記1-Yと同様の組成。

【0048】(インクIIの作製) 下記に述べる様に、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むイエロー、マ

ゼンタ、シアン、ブラックの各色インク、Y2、M2、C2及びB2を得た。このY2、M2、C2及びB2をインクIIとした。

【0049】ブラックインクB2

アニオン系高分子P-1 (スチレン-メタクリル酸-エチルアクリレート、酸価400、重量平均分子量6,000、固形分20%の水溶液、中和剤: 水酸化カリウム) を分散剤として用い、以下に示す材料をバッチ式縦型サンドミル (アイメックス製) に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。分散後の粘度は9cps、pHは10.0であった。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去し、重量平均粒径100nmのカーボンブラ

13

ック分散体を作製した。

(カーボンブラック分散体の組成)

・ P-1 水溶液 (固形分 20%)	40 部
・ カーボンブラック Mogul L (キャブラック製)	24 部
・ グリセリン	15 部
・ エチレングリコールモノブチルエーテル	0.5 部
・ イソプロピルアルコール	3 部
・ 水	135 部

次に、上記で得られた分散体を十分に攪拌して顔料が含有されたインクジェット用のブラックインク B2 を得た。最終調製物の固形分は、約 10% であった。

#### 【0051】イエローインク Y2

アニオン系高分子 P-4 (スチレン-アクリル酸-エチルアクリレート、酸価 140、重量平均分子量 9,500)

イエロー分散体の組成

・ P-4 水溶液 (固形分 20%)	35 部
・ C.I. Pigment Yellow 74	24 部
・ トリエチレングリコール	15 部
・ 2,3-ブタンジオール	2.0 部
・ イソプロピルアルコール	4 部
・ 水	135 部

【0053】上記で得られたイエロー分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のイエローインク Y2 を得た。最終調製物の固形分は、約 10% であった。

#### 【0054】シアンインク C2

ブラックインク B2 の作製の際に使用したアニオン系高

(シアン色分散体の組成)

・ P-1 水溶液 (固形分 20%)	30 部
・ C.I. Pigment Blue 15:3	
(ファストゲンブルー FGF、大日本インキ化学)	24 部
・ グリセリン	15 部
・ ジエチレングリコールモノブチルエーテル	0.5 部
・ イソプロピルアルコール	3 部
・ 水	135 部

【0056】上記で得られたシアン色分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のシアンインク C2 を得た。最終調製物の固形分は、約 9.6% であった。

#### 【0057】マゼンタインク M2

(マゼンタ色分散体の組成)

・ P-1 水溶液 (固形分 20%)	20 部
・ C.I. Pigment Red 122 (大日本インキ化学)	24 部
・ グリセリン	15 部
・ イソプロピルアルコール	3 部
・ 水	135 部

【0058】上記で得られたマゼンタ色分散体を十分に攪拌して、顔料が含有されたインクジェット用のマゼンタインク M2 を得た。最終調製物の固形分は、約 9.2% であった。

14

【0050】

0、固形分 20% の水溶液、中和剤：モノエタノールアミン) を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、ブラックインク B2 の作製の場合と同様に分散処理を行い、重量平均粒径 103 nm のイエロー色分散体を作製した。

#### 【0052】

分子 P-1 を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、前記したカーボンブラック分散体の場合と同様の分散処理を行い、重量平均粒径 120 nm のシアン色分散体を作製した。

#### 【0055】

ブラックインク B2 の作製の際に使用したアニオン系高分子 P-1 を分散剤として用い、以下に示す材料を用いて、前記したカーボンブラック分散体の場合と同様の分散処理を行い、重量平均粒径 115 nm のマゼンタ色分散体を作製した。

40 散体を作製した。

【0059】次に、上記の様に得られた無色の液体組成物及び各色の記録インクを用いて、市販のコピー用紙に記録を行った。まず、市販のコピー用紙の片面全面にローラーを用いて無色の液体組成物を塗布した。この

50

15

塗布面にインクジェット方式によってインクを吐出させ記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したものと同様の記録装置を用いた。尚、ここで用いた記録ヘッドは360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドット当たりの吐出体積は55plであった。これらの記録条件は、実施例及び比較例を通じて一定である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

【0060】記録画像の評価は、以下の方法で行った。 10

(1) 画像濃度

無色の液体組成物の塗布面にベタ画像をブラックのインクで形成し、12時間放置後の濃度を反射濃度計マクベスRD915（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通り。

◎：反射濃度が1.25以上

○：反射濃度が1.20以上、1.25未満

△：反射濃度が1.10以上、1.20未満

×：反射濃度が1.10未満

【0061】(2) 定着性

無色の液体組成物の塗布面に、ブラックのベタ画像を形成した。画像を形成した後、印字部を指で擦っても画像の流れが生じなくなる迄の時間を測定し、この値を定着性とした。評価基準は以下の通り。

○：定着性が20秒未満

△：定着性が20秒以上、30秒未満

×：定着性が30秒以上

16

【0062】(3) 文字品位

無色の液体組成物の塗布面に、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングが目立たないものを○として、それ以下のレベルのものについては×とした。

【0063】(4) プリーディング

無色の液体組成物の塗布面に、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのプリーディングの程度を目視により観察した。プリーディングが実質上問題ないレベルにあるものを○とし、それ以外のレベルにあるものを×とした。

【0064】(5) 耐水性

(1)の試験で得られた画像と同じものを30分放置後、水温20℃の水道水中へ3秒間浸漬して画像の残存状態を目視にて評価した。画像の流れの全く生じないものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。

【0065】比較例1～4

カチオン性高分子化合物を全く含まないことを除いては、実施例で用いたものと同じ無色の液体組成物をローラーにより塗布し、実施例と同様の印字及び評価を行った。尚、比較例で用いたシリコンオイルを以下に示す。

比較例1：KF-96

比較例2：KF-335

比較例3：KF-700

比較例4：X-22-6008

【0066】表3：評価試験の結果

	無色の液体組成物名	記録インク	(1) 画像濃度	(2) 定着性	(3) 文字品位	(4) プリーディング	(5) 耐水性
実施例1	M-1	I	◎	○	○	○	○
実施例2	M-2	I	◎	○	○	○	○
実施例3	M-3	I	◎	○	○	○	○
実施例4	M-4	I	◎	○	○	○	○
実施例5	M-5	I	◎	○	○	○	○
実施例6	M-6	I	◎	○	○	○	○
実施例7	M-1	II	◎	○	○	○	○
実施例8	M-2	II	◎	○	○	○	○
実施例9	M-3	II	◎	○	○	○	○
実施例10	M-4	II	◎	○	○	○	○
実施例11	M-5	II	◎	○	○	○	○
実施例12	M-6	II	◎	○	○	○	○
比較例1	-	I	△	×	×	×	×
比較例2	-	I	△	×	×	×	×
比較例3	-	II	△	×	×	×	×
比較例4	-	II	△	×	×	×	×

【0067】

50 【発明の効果】以上の如く、普通紙に対するインクジェ

17

ット記録を行う際に、本発明によれば、高印字品位、完全耐水、高速定着、高発色及びブリードレスのフルカラー画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】 インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】 ヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観斜視図である。

【図 4】 インクジェット記録装置の一例を示す模式図である。

【図 5】 インクジェット記録装置の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

23 : ヘッド  
24 : インクを通す溝  
25 : 発熱ヘッド  
26 : 保護膜

18

27-1、27-2 : アルミニウムの電極

28 : 発熱抵抗体層

29 : 蓄熱層

30 : 基板

31 : インク

32 : 吐出オリフィス

33 : メニスカス

34 : インク小滴

35 : 記録媒体

36 : マルチ溝

37 : ガラス板

38 : 発熱ヘッド

41 : 記録ユニット

42 : 紙送りローラー

43 : コーティングローラー

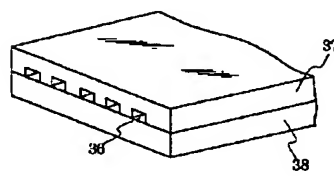
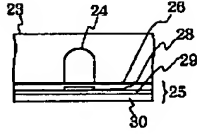
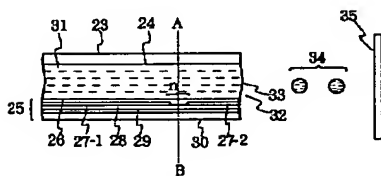
44 : タンク（無色の液体組成物）

45 : コーティングローラー（無色の液体組成物含浸、多孔質性）

【図 1】

【図 2】

【図 3】



【図 4】

【図 5】

